Ueber

para-Ditolylchlorphosphin, Phenylparatolylchlorphosphin und einige Derivate derselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Wilhelm Söchtig

aus Braunschweig.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1894.

Referent: Herr Prof. Dr. **A. Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

aus Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0196

Einleitung.

Aromatische Phosphorverbindungen sind zuerst von A. W. v. Hofmann[1] dargestellt worden. So wurde das Benzylphosphin[2] $C_6H_5-CH_2-PH_2$ durch Erhitzen von Benzylchlorid, Jodphosphonium und Zink gewonnen:

$$2C_6H_5-CH_2Cl + 2PH_4J + ZnO = 2P(CH_2 . C_6H_5)H_2 . HJ + ZnCl_2 + H_2O.$$

In dieser Verbindung ist der Phosphor jedoch an einen CH_2-Rest gebunden und es bildet dieselbe also eigentlich nur den Uebergang zu den wahren aromatischen Phosphorverbindungen, in welchem der Benzolrest direct an Phosphor gebunden ist.

Diese erhielt zuerst A. Michaelis[3], indem er das Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$ darstellte. Zur Gewinnung dieses primären Phenylchlorphosphins gab Michaelis drei Methoden an.

Die erste besteht in der directen Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Benzol in einem eigens construirten Apparat (Phosphenylapparat)[4].

$$C_6H_6 + PCl_3 = C_6H_5PCl_2 + HCl.$$

[1] Ber. d. Deutschen chem. Ges. 4, 205.

[2] Ber. d. Deutschen chem. Ges. 5, 100.

[3] Ann. d. Chem. 181, 341.

[4] Ann. d. Chem. 181, 283.

Die zweite Darstellungsweise beruht auf der Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphorchlorür[1] bei höherer Temperatur unter Druck:

$$(C_6H_5)_2Hg + PCl_3 = C_6H_5PCl_2 + HgC_6H_5Cl.$$

Von allgemeinster Anwendbarkeit erwies sich schliesslich ein Verfahren, nach welchem beim andauernden Kochen von Kohlenwasserstoff und Phosphorchlorür bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sich gleichfalls Chlorphosphine bilden. Diese Reaction zeigte sich besonders geeignet für die Homologen des Benzols.

Michaelis und Paneck[2] stellten so das Tolylchlorphosphin $C_7H_7PCl_2$ dar, und zwar die Para-Verbindung, während sie die Ortho-Verbindung nach der zweiten Methode erhielten.

In den Chlorphosphinen kann man leicht ein Chloratom des Restes PCl_2 durch ein Phenyl ersetzen. Auf diese Weise werden die secundären Chlorphosphine erhalten.

Ein solches gewann zuerst A. Michaelis[3] durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Phosphenylchlorid am Rückflusskühler.

$$Hg(C_6H_5)_2 + C_6H_5PCl_2 = (C_6H_5)_2PCl + HgC_6H_5Cl.$$

Broglie[4] erhielt denselben Körper durch Erhitzen des Phosphenylchlorids im geschlossenen Rohr auf 280° C.

$$2\,C_6H_5PCl_2 = (C_6H_5)_2PCl + PCl_3.$$

Das Diphenylchlorphosphin addirt leicht zwei Atome Chlor und bildet das Diphenyltrichlorphosphin $(C_6H_5)_2PCl_3$[5].

Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf das

---

[1] Ann. d. Chem. 181, 288.

[2] Ann. d. Chem. 212, 209—211.

[3] Ber. d. Deutschen chem. Ges. 10, 627.

[4] Ber. d. Deutschen chem. Ges. 10, 628. A. Michaelis und Link Ann. Chem. 207, 208.

[5] A. Michaelis und Graeff. Ber. d. D. Ann. Ges. 8, 1304.

Diphenyltrichlorphosphin entsteht das reine Diphenyloxychlorphosphin[1].

$$(C_6H_5)_2PCl_3 + SO_2 = (C_6H_5)_2POCl + SOCl_2.$$

Die Diphenylphosphinsäure $(C_6H_5)_2POOH$[2] wurde durch Zersetzen des Diphenyltrichlorphosphins oder des Diphenyloxychlorphosphins mit Wasser und aus dem Diphenylchlorphosphin mit Salpetersäure erhalten.

$$(C_6H_5)_2PCl_3 + 2H_2O = (C_6H_5)_2POOH + 3HCl.$$
$$(C_6H_5)_2POCl + H_2O = (C_6H_5)_2POOH + HCl.$$

Die Säure schmilzt bei 190° C., ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol, krystallisirt in Nadeln aus und bildet leicht Salze.

Dinitrodiphenylphosphinsäure stellten Michaelis und Dörken[3] durch Nitriren der Diphenylphosphinsäure mit Salpeterschwefelsäure dar, sie schmilzt bei 268° C. und verpufft bei stärkerem Erhitzen.

$$(C_6H_5)_2POOH + 2NO_2OH = (C_6H_4NO_2)_2POOH + 2H_2O.$$

Durch Reduction dieser Verbindung wurde die Diamidodiphenylphosphinsäure erhalten.

Michaelis und Gleichmann[4] stellten das Diphenylphosphin $(C_6H_5)_2PH$ aus dem Diphenylchlorphosphin dar, indem sie letzteres innerhalb einer Wasserstoff-Atmosphäre auf Natronlauge tropfen liessen; als Nebenproduct wurde Diphenylphosphinsäure gewonnen.

$$2(C_6H_5)_2PCl + 2H_2O = PH(C_6H_5)_2 + (C_6H_5)_2POOH + 2HCl.$$

Dieses Phosphin wurde später von Michaelis und Dörken näher untersucht und aus demselben vermittelst des secundären Chlorphosphins das Tetraphenyldiphosphin $(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2$ erhalten.

---

[1] A. Michaelis. Ber. d. Deutschen chem. Ges. 10, 627.
[2] Ber. d. Deutschen chem. Ges. 8, 1304.
[3] Ber. d. Deutschen chem. Ges. 21, 1515.
[4] Ber. d. Deutschen chem. Ges. 15, 801—802.

Beim Erwärmen von Diphenylchlorphosphin mit Phenol im Wasserstoffstrom erhielten Michaelis und La Coste[1] ein Phenoxydiphenylphosphin $(C_6H_5)_2POC_6H_5$. Es bildet ein dickes Oel vom Siedepunkt 265—270° C., ist löslich in Alkohol und Aether, absorbirt Sauerstoff unter Bildung des Diphenylphosphinsäureesters $(C_6H_5)_2PO_2C_6H_5$ und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, schneller beim Kochen mit Natronlauge nach folgender Gleichung:

$$2(C_6H_5)_2POC_6H_5 + 2H_2O = 2C_6H_5OH + (C_6H_5)_2POOH + PH(C_6H_5)_2.$$

Diese Verbindung ist besonders wegen ihrer Isomerie mit dem Triphenylphosphinoxyd $(C_6H_5)_3PO$ von Interesse.

Gemischte tertiäre Phosphine wurden von Michaelis[2] und Link durch Einwirkung von Zinkalkyl auf Diphenylchlorphosphin dargestellt. Das Diphenylmethylphosphin entsteht z. B. nach der Gleichung:

$$2(C_6H_5)_2PCl + Zn(CH_3)_2 = 2(C_6H_5)_2PCH_3 + ZnCl_2.$$

Diese Verbindungen sind stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeiten von unangenehmem, betäubendem Geruch. Sie verhalten sich wie Basen und geben mit Platinchlorid Doppelsalze und mit Jodalkylen substituirte Jodphosphonium-Verbindungen.

Secundäre Chlorphosphine sind auch häufig in den Nebenproducten enthalten, die sich bei der Darstellung der primären Chlorphosphine vermittelst der Chloraluminiumsynthese bilden. So erhielt Rothe[3] bei der Aufarbeitung der Nebenproducte, welche sich bei der Darstellung des Pseudocumylchlorphosphins gebildet hatten, eine Dipseudocumylphosphinsäure $(C_9H_{11})_2PO.OH$. Die Entstehung derselben lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$2(C_9H_{11})_2PCl + 2H_2O = (C_9H_{11})_2POOH + (C_9H_{11})_2PH + 2HCl.$$

---

[1] Ber. d. Deutschen chem. Ges. 18, 2109.

[2] Ann. Chem. 207, 208.

[3] Inaug.-Dissert., Rostock 1892.

Es kann aber auch angenommen werden, dass durch den Sauerstoff der Luft zunächst $(C_9H_{11})_2POCl$ gebildet wird, welches sich nun mit Wasser zersetzt:

$$(C_9H_{11})_2POCl + H_2O = (C_9H_{11})_2POOH + HCl.$$

Die Dipsendocumylphosphinsäure[1] bildet schöne, stark lichtbrechende Kryställchen, die dem monoklinen System angehören und bei 202—203° schmelzen. In Wasser ist sie unlöslich, schwer löslich in Aether, Chloroform, leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol. Sie bildet zum Theil interessante Salze, welche in Aether löslich sind. Bei hoher Temperatur zersetzt sich die Dipseudocumylphosphinsäure in Pseudocumol und Phosphinopseudocumol

$$(C_9H_{11})_2POOH = C_9H_{11}PO_2 + C_9H_{12}.$$

Ebenso stellte Lewschinski[2] aus dem Aluminiumrückstande des Aethylbenzolchlorphosphins eine Diäthylbenzolphosphinsäure $(C_8H_9)_2POOH$ dar. Sie bildet ein schwach gelbliches Oel, welches in Aether leicht löslich ist.

Auf gleiche Weise erhielt O. Meyer[3] neben dem Cumylphosphorchlorür $C_9H_{11}PCl_2$ eine Dicumylphosphinsäure $(C_9H_{11})_2POOH$, welche ein weisses Pulver bildet, das in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist.

Durch Oxydation einer CH_3-Gruppe dieser Säuren entstehen die Carbonphosphinsäuren.

So stellte Rothe[4] die Dixylophosphinsäure $\left[C_6H_2\begin{matrix}COOH\\(CH_3)_2\end{matrix}\right]_2POOH$ aus der Dipseudocumylphosphinsäure dar. Sie bildet eine weisse, pulverige lockere Masse vom Schmelzpunkt 185° C. Im kochenden Wasser ist sie sehr wenig löslich, leicht jedoch in Alkohol.

---

[1] Rothe, Inaug.-Dissert., Rostock 1892.
[2] Inaug.-Dissert., Rostock 1893.
[3] Inaug.-Dissert., Rostock 1893.
[4] Inaug.-Dissert., Rostock 1892.

Bei trockener Destillation liefert die Säure unter theilweiser Verkohlung Xylylsäure und Metaphosphorsäure.

Da von allen secundären Chlorphosphinen bisher nur das Diphenylchlorphosphin als solches bekannt war, so erschien es von Interesse, die entsprechenden homologen Verbindungen kennen zu lernen. Ich habe darum auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis die Darstellung des Ditolylchlorphosphins und des Phenyltolylchlorphosphins unternommen und werde über diese Körper sowie über ihre Derivate im Nachfolgenden eingehend berichten.

I.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung des Ditolylchlorphosphins ging ich vom para-Tolylchlorphosphin aus, das im Allgemeinen nach den Angaben von Michaelis und Paneck[1]. erhalten wurde.

150 g Toluol, 200 g Phosphortrichlorid und 30 g Aluminiumchlorid wurden 36 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, nach welcher Zeit die anfangs starke Salzsäure-Entwicklung fast ganz aufgehört und sich die Flüssigkeit in zwei Schichten getheilt hatte. Um nun das gebildete Tolylchlorphosphin zu isoliren, wurde die Flüssigkeit mit wasserfreiem, niedrig siedendem Petroläther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung enthielt das Tolylchlorphosphin neben unverändertem Toluol und Phosphortrichlorid. Diese Lösung wurde durch Destillation auf dem Wasserbade vom Petroläther befreit und der Rücktand der fractionirten Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen. In der letzten Fraction war das bei 245° C. siedende Tolylchlorphosphin enthalten, welches durch Abkühlen sehr leicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

[1] Ann. d. Chem. 212, 203.

Zuerst versuchte ich das Ditolylchlorphosphin aus dem para-Tolylphosphorchlorür durch längeres Erhitzen auf hohe Temperatur darzustellen, ähnlich wie das Diphenylchlorphosphin[1] durch Erhitzen des Phosphenylchlorides von Broglie und von Dörken erhalten war.

$$2\,C_7H_7PCl_2 = (C_7H_7)_2PCl + PCl_3.$$

Die Operation wurde in der Weise ausgeführt, dass das Tolylchlorphosphin in eine zu etwa $^2/_3$ gefüllte schwer schmelzbare Röhre eingeschlossen und 96—120 Stunden lang auf 300° C. erhitzt wurde. Hierbei hatte sich sehr viel rother Phosphor ausgeschieden, welcher nach dem Erkalten durch schnelles Absaugen in einer Kohlenstoffatmosphäre von der Flüssigkeit getrennt werden konnte. Diese wurde dann der fractionirten Destillation unterworfen.

Bis 140° C. ging zuerst Phosphortrichlorid über, von 240—250° C. unverändertes Tolylchlorphosphin, dann stieg das Thermometer schnell auf 320° C. und von da ab langsam auf 360° C. In dieser Fraction musste das gewünschte Ditolylchlorphosphin enthalten sein, was auch durch die Chlorbestimmung bestätigt wurde.

0,2605 g Substanz gaben 0,1493 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,96 %.	14,17 %.

Trotz dieser ziemlich genauen Zahlen konnte aus diesem Chloride doch nicht die reine para-Ditolylphosphinsäure erhalten werden, sondern eine andere Säure, über die ich weiter unten berichten werde. Das Ditolylchlorphosphin wurde daher auf eine andere Weise dargestellt, indem man Quecksilberditolyl auf Tolylchlorphosphin einwirken liess.

$$(C_7H_7)_2Hg + C_7H_7PCl_2 = (C_7H_7)_2PCl + HgC_7H_7Cl.$$

Zur Ausführung der Synthese wurden 35 g para-Quecksilberditolyl mit einem Ueberschuss von para-Tolyl-

[1] Ber. d. Deutschen Ges. 21, 1505.

chlorphosphin (30 g) in einen gut getrockneten Kolben zusammengebracht und das Ganze 1—2 Stunden lang am Rückflusskühler im Paraffinbade auf 270° C. erhitzt. Es hatte sich dann unter Lösung des Quecksilberditolyls eine dicke, dunkelbraune Flüssigkeit gebildet, welche nach dem Erkalten mit wasserfreiem Benzol ausgezogen wurde. Das Filtrat wurde durch Destillation auf dem Wasserbade vom Benzol befreit und der Rückstand der fractionirten Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen.

Zuerst ging der Ueberschuss des bei 245° C. siedenden Tolylchlorphosphins über, dann stieg das Thermometer schnell auf 320° C., und von da ab langsam bis 360° C., wobei die Hauptmenge den Siedepunkt 345—350° C. unter Atmosphärendruck zeigte. Genau konnte der Siedepunkt nicht festgestellt werden, da sich die Verbindung bei öfterer Destillation verändert.

Während der Reaction war an den kälteren Theilen des Gefässes und Kühlers eine Quecksilberverbindung sublimirt, die sich, aus heissem Benzol umkrystallisirt, als das bei 250° schmelzende Quecksilbertolylchlorid ergab.

Ditolylchlorphosphin.

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix}\!>\!P—Cl.$$

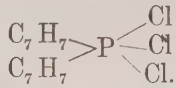
Das Ditolylchlorphosphin ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei 345—350° C. siedet. In einer Kältemischung von Kochsalz und Eis kann es nicht zum Erstarren gebracht werden, obgleich dies bei der Monoverbindung (Schmelzpunkt 25° C.) sehr leicht der Fall ist.

0,2380 g Substanz gaben mit salpersaurem Silber nach der Methode von Carius 0,1580 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,96 %.	14,50 %.

Chlor und Brom werden unter starkem Erwärmen sehr leicht addirt, indem gelbe bezw. rothbraune Krystalle entstehen, welche mit Wasser Ditolylphosphinsäure liefern.

Ditolyltrichlorphosphin.



Leitet man über das Ditolylchlorphosphin gasförmiges Chlor, so wird dasselbe unter starker Wärmeentwicklung addirt, so dass sorgfältig gekühlt werden muss. Eine starke Erhitzung würde theilweise Zersetzung der Reactionsmasse herbeiführen und somit die Ausbeute beeinträchtigen.

$$(C_7H_7)_2PCl + Cl_2 = (C_7H_7)_2PCl_3.$$

Zur Ausführung der Reaction leitet man über die in einem starkwandigen Kölbchen abgewogene Menge des Chlorürs und unter Abkühlung desselben durch Eiswasser einen langsamen Strom getrockneten Chlorgases. Es ist nothwendig, die erstarrende Masse mit einem Glasstabe kräftig durchzuarbeiten, damit die unangegriffenen Theilchen des Chlorürs mit dem Chlor in innige Verbindung treten können. Erwärmt die Masse sich nicht mehr, so ist der Process beendet, und man kann nun das überschüssige Chlor durch einen getrockneten Kohlensäurestrom entfernen.

Das Ditolyltrichlorphosphin bildet eine hellgelbe, krystallinische Masse, welche leicht aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich zu Ditolyloxychlorphosphin zersetzt. Mit viel Wasser zusammengebracht, entsteht die Ditolylphosphinsäure und als Zwischenproduct ebenfalls das Ditolyloxychlorphosphin.

$$(C_7H_7)_2PCl_3 + H_2O = (C_7H_7)_2POCl + 2\,HCl;$$
$$(C_7H_7)_2POCl + H_2O = (C_7H_7)_2POOH + HCl.$$

Ditolyloxychlorphosphin.

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\!\begin{matrix} O \\ Cl. \end{matrix}$$

Zur Gewinnung dieser Verbindung lässt man auf das Trichlorphosphin trockene schweflige Säure einwirken, wodurch das Chlorid bald unter Erwärmung zu einer gelben Flüssigkeit zerfliesst, die ein Gemisch der gesuchten Verbindung mit Thionylchlorid bildet. In etwa zehn Minuten war die Reaction beendet:

$$(C_7H_7)_2PCl_3 + SO_2 = (C_7H_7)_2POCl + SOCl_2.$$

Beim Fractioniren des erhaltenen Productes ging zunächst bei 80° C. Thionylchlorid über, dann stieg das Thermometer schnell über 360° C., bei welcher Temperatur das reine Oxychlorid überging.

Das Ditolyloxychlorphosphin ist eine farblose, klare Flüssigkeit, welche bei über 360° C. unzersetzt siedet, an der Luft raucht und begierig Wasser anzieht, um allmählich in die Phosphinsäure überzugehen.

0,3540 g Substanz gaben 0,1867 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,05 %.	12,90 %.

Ditolylphosphinsäure.

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix}\!\!<\!POOH.$$

Die Ditolylphosphinsäure kann direct aus dem Trichlorid oder aus dem Oxychlorid durch Zersetzen mit Wasser dargestellt werden.

$$(C_7H_7)_2PCl_3 + 2H_2O = (C_7H_7)_2POOH + 3HCl;$$

$$(C_7H_7)_2POCl + H_2O = (C_7H_7)_2POOH + HCl.$$

Nach der ersten Gleichung entsteht die Säure durch vorsichtiges Eintragen des Trichlorides in kaltes Wasser. Hierbei bildet sich unter lebhafter Reaction und Salzsäure-Entwicklung das Oxychlorid, welches sich als ölige Flüssigkeit auf dem Boden des Gefässes absetzt.

Die vollkommene Zersetzung zu Phosphinsäure geht jedoch erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade vor sich, indem ein compacter krystallinischer Kuchen gebildet wird. Aus einer Lösung in verdünntem Alkohol krystallisirt die Säure in feinen farblosen Nädelchen aus, welche bei 90° schmelzen. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser bilden sich zwar bedeutend grössere Nadeln, doch sind dann grosse Flüssigkeitsmengen nöthig, da die Säure sehr schwer in heissem Wasser löslich ist.

Ferner kann die Phosphinsäure aus dem Oxychloride dargestellt werden. Dieses wird tropfenweise ins Wasser gegossen, wobei es sich sofort unter Salzsäure-Entwicklung zum krystallinischen Kuchen zusammen ballt; durch Umkrystallisiren erhält man die reine Säure.

Die Ditolylphosphinsäure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sehr wenig löslich in heissem und unlöslich in kaltem Wasser.

0,1585 g Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd 0,3950 g CO_2 und 0,0885 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,29 %	67,94 %
H = 6,09 %.	6,24 %.

0,1360 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk im Sauerstoffstrom 0,0635 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
12,62 %.	13,01 %.

Um die Säure aus dem oben angeführten, durch Erhitzen erhaltenen Chlorid darzustellen, wurde dasselbe durch Chloriren in die Triverbindung übergeführt und mit Wasser zersetzt. Hierbei bildete sich ein dickes dunkelbraunes Oel, welches trotz vielen Umkrystallisirens aus Alkohol oder heissem Wasser nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Wurde dieses Oel mit Ammoniak neutralisirt und zu der neutralen Lösung salpetersaures Silber hinzugesetzt, so fiel ein weisser, käsiger Nieder-

schlag aus, der die Zusammensetzung des ditolylphosphinsauren Silbers zeigte. Auch durch Zersetzung dieses Salzes gelang es nicht, die Säure rein resp. krystallinisch zu erhalten. Vermuthlich sind bei den hohen Temperaturen Umlagerungen eingetreten, sodass mehrere isomere Verbindungen entstanden sind.

Ditolylphosphinsaures Baryum.

$[(C_7H_7)_2POO]_2Ba$.

Um dieses Salz darzustellen, wurde die Ditolylphosphinsäure mit einer Lösung von Baryumhydroxyd erhitzt, der Ueberschuss des Baryums mit Kohlensäure entfernt und filtrirt. Beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade schied sich das genannte Salz als weisses krystallinisches Pulver aus.

0,2471 g Substanz gaben 0,0945 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 21,80 %	21,72 %

Ditolylphosphinsaures Blei.

$[(C_7H_7)_2POO]_2Pb$.

Versetzt man eine genau neutrale Lösung der Ditolylphosphinsäure in Natronlauge mit essigsaurem Blei, so fällt dies Salz als ein weisser, voluminöser Niederschlag aus. Derselbe wurde auf ein Filter gesammelt, ordentlich mit Wasser ausgewaschen und zum Trocknen auf eine Thonplatte gebracht.

0,1824 g Substanz gaben 0,0789 g $PbSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Pb = 29,60 %	29,48 %

Ditolylphosphinsaures Kupfer.

$[(C_7H_7)_2POO]_2Cu + H_2O$.

Fügt man zu einer neutralen ziemlich concentrirten Lösung des Kaliumsalzes Kupfersulfat, so entsteht ein hellblauer, flockig krystallinischer Niederschlag. Dieser

wurde mit Wasser gut ausgewaschen und auf Thonplatten getrocknet. In Wasser ist das Salz unlöslich, in Aether schwer löslich.

0,3381 g Substanz ergaben bei 100° C. getrocknet einen Gewichtsverlust von 0,0102 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 3{,}15\ \%$.	3,02 %.

0,3273 g Substanz gaben 0,045 g CuO.

Berechnet:	Gefunden:
$Cu = 11{,}04\ \%$.	10,70 %.

Ditolylphosphinsaures Silber.

$(C_7H_7)_2POOAg$.

Dies Salz wurde erhalten, indem man zu einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes salpetersaures Silber hinzusetzte. Es fiel sofort ein weisser käsiger Niederschlag aus, der sich beim Trocknen im Tageslicht sehr leicht dunkel färbte.

0,1010 g Substanz gaben 0,0405 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
$Ag = 30{,}60\ \%$.	30,20 %.

Ditolylphosphinsaures Phenylhydrazin.

$(C_7H_7)_2POOH.C_6H_5NH-NH_2$.

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem man die Ditolylphosphinsäure in Alkohol löste und mit reinem Phenylhydrazin neutralisirte. Die Lösung liess man im Exsiccator langsam verdunsten, worauf sich nach einiger Zeit seidenglänzende Nädelchen ausschieden, welche öfters umkrystallisirt wurden. Die Verbindung ist in Aether fast unlöslich und zersetzt sich nach längerem Stehen an der Luft.

0,1734 g Substanz gaben beim Verbrennen mit CuO 12,3 ccm N. bei 23° C und 766 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
$N = 7{,}90\ \%$.	8,07 %.

Dinitroditolylphosphinsäure.

$$\begin{matrix} C_7H_6NO_2 \\ C_7H_6NO_2 \end{matrix}\!\!>\!POOH.$$

Bringt man Ditolylphosphinsäure mit rauchender Salpetersäure zusammen, so entsteht die Dinitrosäure, indem die Reaction nach folgender Gleichung verläuft:

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix}\!\!>\!POOH + \begin{matrix} NO_2OH \\ NO_2OH \end{matrix} = \begin{matrix} C_7H_6NO_2 \\ C_7H_6NO_2 \end{matrix}\!\!>\!POOH + 2H_2O.$$

Zur Ausführung der Reaction wurde die Phosphinsäure in kleinen Portionen unter Umschütteln und guter Kühlung in kalte rauchende Salpetersäure eingetragen, worin sie sich sofort auflöste. Diese Lösung wurde in kaltes Wasser eingegossen, wobei sich die Dinitrosäure als gelbes Pulver abscheidet. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet sie kleine gelbe Nadeln, welche den Schmelzpunkt 194° C. zeigten.

0,3096 g Substanz gaben beim Verbrennen mit CuO 23,7 ccm N bei 26° C und 755 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,40 %.	8,44 %.

Wird die Nitrosäure in einem Reagensrohre langsam auf höhere Temperatur erhitzt, so beginnt sie sich unter Gasentwicklung zu zersetzen und verpufft schliesslich unter Feuererscheinung.

Die Dinitroditolylphosphinsäure ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Dinitroditolylphosphinsaures Silber.

$$\begin{matrix} C_7H_6NO_2 \\ C_7H_6NO_2 \end{matrix}\!\!>\!POOAg.$$

Um dieses Salz zu erhalten, wurde die Säure in wässerigem Ammoniak gelöst und der angewandte Ueberschuss desselben verdunstet. Setzt man zu dieser Lösung salpetersaures Silber hinzu, so fällt ein weisser käsiger Niederschlag aus, welcher sich an der Luft rasch bräunt.

Dieser wurde auf ein Filter gebracht, mit Wasser ordentlich ausgewaschen und auf Thonplatten getrocknet.

0,1721 g Substanz gaben 0,0557 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 24,36 %.	24,44 %

Ditolylmethylphosphin.

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix}\!\!>\!P-CH_3.$$

Bringt man Ditolylchlorphosphin mit Zinkmethyl zusammen, das durch ein indifferentes Lösungsmittel verdünnt ist, so wirken beide unter starkem Erwärmen nach folgender Gleichung aufeinander ein.

$$2\,(C_7H_7)_2PCl + Zn(CH_3)_2 = 2\,(C_7H_7)_2PCH_3 + ZnCl_2.$$

Um die Verbindung darzustellen, wurden Zinkmethyl und trockner Aether in einen gut getrockneten Fractionskolben mit zwei Ansatzröhren gebracht, so dass während der ganzen Operation Kohlensäure durch den Kolben geleitet werden konnte. Dann liess man mittelst eines Tropftrichters langsam das Ditolylchlorphosphin, welches ebenfalls mit gut getrocknetem Aether verdünnt war, hinzutröpfeln. Erwärmte sich die Flüssigkeit, so wurde mit Wasser kräftig gekühlt.

War die berechnete Menge des Chlorürs zu dem Zinkmethyl hinzugesetzt, so wurde der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt, der ölige Rückstand mit wenig Wasser zersetzt und so viel Natronlauge hinzugefügt, bis das ausgeschiedene Zinkoxyd in Lösung gegangen war. Das freie Ditolylmethylphosphin wurde mit Aether aufgenommen und, nachdem es von letzterem befreit war, mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Durch Fractioniren wurde es rein erhalten. — Das Ditolylmethylphosphin ist eine farblose, dicke Flüssigkeit von einem widerlichen, betäubenden Geruch. Die Flüssigkeit

siedet unzersetzt bei etwa 340° C.; genau konnte der Siedepunkt nicht festgestellt werden. Als tertiäres Phosphin addirt dasselbe Jodmethyl und Jodäthyl, und zwar unter Erwärmung, und vermag mit denselben schön krystallisirende Verbindungen einzugehen.

0,1710 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei 0,4940 g CO_2 und 0,0990 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 78,90 %	78,65 %
H = 6,45 %.	6,44 %.

Oxydationsproduct der Ditolylphosphinsäure. Dibenzphosphinsäure.

$$\begin{matrix} C_6H_4COOH \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix} > POOH.$$

Die Ditolylphosphinsäure konnte nach folgender Gleichung mit übermangansaurem Kali sehr leicht oxydirt werden.

$$\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix} > POOH + 2KMnO_4 =$$

$$2KOH + 2MnO_2 + \begin{matrix} C_3H_4COOH \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix} > POOH + H_2O.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 4 g reine Ditolylphosphinsäure in einem grossen Rundkolben in wässeriger Lösung mit Kalilauge neutralisirt und noch ein kleiner Ueberschuss letzterer hinzugegeben. Die zu ungefähr einem Liter verdünnte Lösung wurde auf 60° bis 70° C. auf dem Wasserbade erwärmt und allmählich nach jedesmaliger Entfärbung die berechnete Menge in Wasser gelösten übermangansauren Kaliums (5,5 g) hinzugegeben. Die Oxydation ging sehr langsam von statten, sodass zu dieser Operation 8 Tage nöthig waren, um die Lösung vollkommen zu entfärben. Das hierbei ausgeschiedene Mangansuperoxyd wurde abfiltrirt, die Lösung mit

einem kleinen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockenheit verdampft.

Es hinterblieb ein weisser Rückstand, welcher zum grössten Theil aus Chlorkalium und der freien Carbonsäure bestand. Um nun das Chlorkalium von der Säure zu trennen, wurde dieses Gemenge öfters mit vollkommenem, absolutem Alkohol ausgezogen, wobei die Säure in Lösung geht. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb die Säure als ein bräunlich gefärbtes Pulver. Um dieselbe vollkommen rein zu erhalten, wurde sie in Ammoniak gelöst, filtrirt und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Man erhielt einen schneeweissen Niederschlag, welcher auf ein Filter gesammelt und kräftig mit Wasser ausgewaschen wurde, um ihn von dem Chlorkalium zu befreien. Die Säure wurde auf Thonplatten gebracht und im Exsiccator getrocknet.

Der Schmelzpunkt der Dibenzphosphinsäure liegt so hoch, dass er weder in Schwefelsäure noch in Paraffin bestimmt werden konnte.

Bei der trockenen Destillation zersetzt sich die Säure unter Bildung von Benzoësäure und einem Kohlenwasserstoff. Um zu zeigen, dass in der That Benzoësäure entstanden war, wurde die Säure in einem trockenen Reagensglase erhitzt. Es entwich zuerst ein flüchtiger Kohlenwasserstoff, dann sublimirte an den kälteren Theilen der Röhre eine compacte, krystallinische Masse, während an der erhitzten Stelle Kohle zurückblieb.

Die Krystalle wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt und zeigten dann den Schmelzpunkt 120° C. der Benzoësäure. Die Zersetzung erfolgte vielleicht zunächst nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_4COOH \end{matrix}\right\rangle POOH = C_6H_5COOH + CH_3C_6H_4PO_2,$$

wobei sich das Phosphinotoluol weiter unter Bildung von Toluol, Kohle und Phosphorsäure zersetzen würde.

Die Dibenzphosphinsäure ist eine weisse, fein

krystallinische Masse, der Schmelzpunkt liegt über 300° C. Sie ist in Alkohol, Aether sehr leicht löslich, in heissem und kaltem Wasser unlöslich.

0,1365 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei 0,3042 g CO_2 und 0,0576 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 60,80 %	60,63 %
H = 4,70 %.	4,67 %.

II.

Analog dem Ditolylchlorphosphin lässt sich auch ein Tolylphenylchlorphosphin erhalten, indem man auf para-Tolylchlorphosphin Quecksilberdiphenyl einwirken lässt. Die Reaction kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

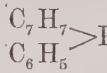
$$C_7H_7PCl_2 + \begin{matrix}C_7H_7\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!Hg = \begin{matrix}C_7H_7\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!PCl + HgC_6H_5Cl.$$

35 g Quecksilberdiphenyl wurden mit einem Ueberschuss von Tolylchlorphosphin (30 g) in einen Kolben zusammen gebracht. Dieses Gemisch wurde 1—2 Stunden lang im Paraffinbade auf 270° C. am Rückflusskühler erhitzt. Gleich zu Anfang der Reaction hatte sich eine dicke, dunkelbraune Flüssigkeit gebildet, welche nach dem Erkalten mit wasserfreiem Benzol ausgeschüttelt wurde. Von dem Auszug wurde auf dem Wasserbade das Benzol abdestillirt und der Rückstand der fractionirten Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen.

Bis 250° C. ging vorzugsweise Tolylchlorphosphin über, dann stieg das Thermometer schnell auf 320° C. und von da ab langsam auf 360° C. In der letzten Fraction war das gewünschte Phenyltolylchlorphosphin enthalten, welches ungefähr bei 340° zu sieden schien, jedoch war es nicht möglich, den Siedepunkt genau zu ermitteln.

Auch bei dieser Reaction war an den kälteren Theilen des Kühlers und Kolbens eine schöne krystallisirende Quecksilberverbindung sublimirt, welche leicht in heissem Benzol löslich war und sich ihrem Verhalten und ihrem Schmelzpunkt von 250° nach als das Quecksilberphenylchlorid ergab.

Phenyltolylchlorphosphin.



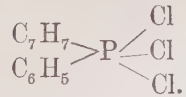
Das Phenyltolylchlorphosphin ist eine farblose, stark riechende Flüssigkeit, welche ungefähr bei 340° C. siedet. Das Chlorür konnte ebenso wie das Ditolylchlorphosphin in einer Kältemischung von Kochsalz und Eis nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

1. 0,573 g Substanz gaben 0,349 g AgCl.
2. 0,427 g Substanz gaben 0,255 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 15,14 %.	16,00 %	14,78 %.

Chlor und Brom werden unter lebhaftem Erwärmen addirt, indem gelbe bezw. rothbraune Krystalle entstehen.

Phenyltolyltrichlorphosphin.



Beim Einleiten von trockenem Chlor in das Phenyltolylchlorphosphin entsteht durch directe Addition von 2 Atomen Chlor unter starker Wärmeentwicklung das Trichlorid.

Die Operation geschah in der Weise, dass das Phenyltolylchlorphosphin in ein Kölbchen gethan wurde, durch welches man unter starker Abkühlung mit Eis einen langsamen Strom getrockneten Chlorgases leitete. Es bildete

sich nach einiger Zeit eine feste Krystallmasse, sodass es zweckmässig war, diese ordentlich mit einem Glasstabe zu durchrühren. Nach Beendigung der Reaction wurde das überschüssige Chlor durch einen Kohlensäurestrom entfernt.

Das Phenyltolyltrichlorphosphin bildet hellgelbe Krystalle, welche aus der Luft begierig Wasser anziehen, um in das Phenyltolyloxychlorphosphin überzugehen; bei weiterem Zusatz von Wasser entsteht die Phenyltolylphosphinsäure. Diese Reactionen werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!PCl_3 + H_2O = \begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!POCl + 2HCl;$$

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!POCl + H_2O = \begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6N_5 \end{matrix}\!>\!POOH + HCl.$$

Phenyltolylphosphinsäure.

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!POOH.$$

Die Phenyltolylphosphinsäure entsteht direct aus dem Trichloride durch Zersetzen mit Wasser.

$$C_{13}H_{12}PCl_3 + 2H_2O = C_{13}H_{12}POOH + 3HCl.$$

Wird das Phenyltolyltrichlorphosphin vorsichtig in Wasser eingetragen, so entsteht unter starker Salzsäure-Entwicklung das Oxychlorid, welches sich als ölige Flüssigkeit auf dem Boden des Glases absetzt. Um die Reaction zu beschleunigen, wurde die Lösung längere Zeit gekocht, bis alle Salzsäure entwichen war. Es hatte sich eine compacte krystallinische Masse gebildet, welche öfters aus verdünntem Alkohol oder heissem Wasser umkrystallisirt wurde; sie bildet lange, feine Nädelchen, welche bei 116° C schmelzen.

Die Phenyltolylphosphinsäure ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol löslich, sehr wenig in heissem und unlöslich in kaltem Wasser.

0,1210 g Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd 0,2979 g CO_2 und 0,0610 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,24 %	67,14 %
H = 5,60 %.	5,45 %.

Phenyltolylphosphinsaures Silber.

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix} > P\,OO\,Ag.$$

Setzt man zu der neutralen Lösung des Phenyltolylphosphinsauren Ammonium salpetersaures Silber hinzu, so fällt sofort ein weisser Niederschlag aus. Dieser wurde auf ein Filter gebracht und mit Wasser ordentlich ausgewaschen, auf Thonplatten gebracht und getrocknet.

0,2941 g Substanz gaben 0,1241 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 31,85 %.	31,60 %.

Phenyltolylphosphinsaures Blei.

$$(C_{13}H_{12}PO)_2Pb.$$

Um dies Salz darzustellen, neutralisirt man die Phenyltolylphosphinsäure mit Natronlauge. Zu dieser Lösung wurde essigsaures Blei hinzugesetzt, wodurch sofort ein weisser voluminöser Niederschlag ausfiel, der auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde.

0,2216 g Substanz gaben 0,1010 g $PbSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
30,86 %.	31,05 %.

Dinitrophenyltolylphosphinsäure.

$$\begin{matrix} C_7H_6ON_2 \\ C_6H_4NO_2 \end{matrix} > POOH.$$

Phenyltolylphosphinsäure und rauchende Salpetersäure wirken unter starker Wärmeentwicklung auf einander ein:
$C_{13}H_{12}POOH + 2\,HNO_3 = C_{13}H_{10}(NO_2)_2POOH + 2\,H_2O$.

Die Nitrophenyltolylphosphinsäure wurde in der Weise dargestellt, dass die Phosphinsäure in kleinen Portionen zu der rauchenden Salpetersäure, welche gut mit Eis gekühlt wurde, hinzugesetzt wurde, in der sie sich sofort auflöste. Die Lösung wurde in Wasser eingegossen, aus welchem sich die Dinitrosäure als gelbes Pulver abscheidet. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie in kleinen, gelben Nädelchen, welche bei 205° C schmelzen.

0,110 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 8 ccm N bei 767 mm Druck und 23° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,60 %.	8,27 %.

Wurde die Dinitrosäure langsam im Reagensrohre auf höhere Temperatur erhitzt, so verpuffte sie, und es bildeten sich Dämpfe, welche stark nach Nitrobenzol rochen.

Die Dinitrophenyltolylphosphinsäure ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich.

Dinitrophenylphosphinsaures Silber.

$C_{13}H_{10}(NO_2)_2POOAg$.

Zu der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes wurde salpetersaures Silber hinzugesetzt. Es fiel sofort ein weisser, käsiger Niederschlag aus, welcher auf Thonplatten im Dunkeln getrocknet wurde.

0,0931 g Substanz gaben 0,031 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 25,17 %.	25,22 %.

Phenyltolyläthylphosphin.

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix} > P - C_2H_5.$$

Phenyltolylchlorphosphin und Zinkäthyl wirken bei gewöhnlicher Temperatur schon energisch auf einander ein.

$$2\,C_{13}H_{12}PCl + Zn(C_2H_5)_2 = 2\,C_{13}H_{12}PC_2H_5 + ZnCl_2.$$

Die Operation geschah in der Weise, dass das Zinkäthyl in trockenem Aether gelöst und das Gemisch in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben gebracht wurde. Zu dieser Lösung liess man langsam das Phenyltolylchlorphosphin, welches ebenfalls in trockenem Aether gelöst war, hinzutröpfeln. Erwärmte sich die Flüssigkeit, so wurde mit Wasser gekühlt. — Der Aether wurde hierauf abdestillirt, und es blieb ein dickes Oel zurück; zu diesem wurde etwas Wasser gesetzt und dann soviel Natronlauge hinzugefügt, bis das sich ausgeschiedene Zinkoxyd wieder in Lösung ging. Das Aethylphosphin wurde in Aether gelöst und vierundzwanzig Stunden über geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet, dann wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand fractionirt.

Das Phenyltolyläthylphosphin ist ein farbloses Oel von widerlichem Geruch, welches bei ungefähr 340 ° C unzersetzt siedet. In concentrirter Salzsäure ist es unter Erwärmen leicht löslich, etwas schwerer in verdünnter Salzsäure. Mit Jodmethyl und Jodäthyl vermag es schön krystallisirende Verbindungen einzugehen.

0,1140 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei 0,3292 g CO_2 und 0,0660 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 78,90 %	78,77 %
H = 6,45 %.	6,40 %.

Salzsaures Phenyltolyläthylphosphin-Platinchlorid.

$(C_{13}H_{12}PC_2H_5.HCl)_2PtCl_4$.

Zu einer Lösung von Phenyltolyläthylphosphin in concentrirter Salzsäure wurde festes Platinchlorid hinzugesetzt. Nach einiger Zeit schieden sich schöne, warzenförmige Krystalle aus, welche von einer hellgelben zähen Substanz eingeschlossen waren. Die Verbindung wurde auf

ein Filter gebracht und mit etwas Alkohol ausgewaschen; es löste sich dann zuerst die zähe Substanz, und das Salz blieb rein zurück. Es wurde so in schönen, hellgelben, warzenförmigen Krystallen erhalten, welche in Alkohol und concentrirter Salzsäure löslich waren.

0,1204 g Substanz gaben 0,0293 g Pt beim Schmelzen mit Soda und Salpeter.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 22,42 %.	22,34 %.

Phenyltolyläthylmethylphosphoniumjodid.

$C_{13}H_{12}PC_2H_5.CH_3J$.

Phenyltolyläthylphosphin und Jodmethyl wirken unter starkem Erwärmen auf einander ein. Es ist daher zweckmässig, das Aethylphosphin in Aether zu lösen und zu dieser ätherischen Lösung nach und nach Jodmethyl hinzuzusetzen. Es fiel sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhielt lange, feine Nädelchen, welche den Schmelzpunkt von 138 ° C zeigten.

Das Jodid zersetzt sich nach einiger Zeit an der Luft und nimmt eine violette Farbe an. Es ist in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich.

0,1361 g Substanz gaben 0,086 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 34,30 %.	34,09 %.

Phenyltolyläthylmethylphosphonium-platinchlorid.

$(C_{13}H_{12}PCH_3.C_2H_5)_2PtCl_6$.

Um dieses Salz darzustellen, wurde zu dem Phenyltolyläthylmethylphosphoniumjodid frisch gefälltes Chlorsilber hinzugesetzt. Es bildete sich das entsprechende Chlorid und Jodsilber, welches abfiltrirt wurde. Zu der Lösung wurde Platinchlorid hinzugefügt, worauf ein hellbrauner Nieder-

schlag ausfiel. Dieser wurde auf ein Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so die Verbindung in schönen, feinen Nädelchen.

0,2370 g Substanz gaben 0,0557 g Pt beim Schmelzen mit Soda und Salpeter.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 22,75 %	22,66 %

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir Pflicht und Bedürfniss, meinem hochverehrten Lehrer für das rege Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte, und für das stete hülfreiche Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.